

DE 197 06 064 A1

Patent Claims

1. Plastic curable material, in particular for the preparation of dentures, comprising polymethylmethacrylate powder and/or beads, at least one monomer effecting the curing and optionally customary additives, **characterized in that the material as polymethylmethacrylate powder and/or beads contains at least 5 wt.-%, relative to the polymethylmethacrylate powder and/or beads present, of a product which has a residual content of peroxide groups determined by iodometric titration, and as cross-linking monomer at least one higher acrylate or methacrylate with a molecular weight ≥ 200 .**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 06 064 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 33/12
C 08 J 3/24
A 61 K 6/08
// (C08F 265/06,
220:28)

②1 Aktenzeichen: 197 06 064.1
②2 Anmeldetag: 17. 2. 97
④3 Offenlegungstag: 27. 8. 98

DE 197 06 064 A 1

⑦1 Anmelder:
Schmidt, Karl-Heinz, Dr., Schellenberg, LI

⑦4 Vertreter:
Lorenzen, K., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
80469 München

⑦2 Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

⑤6 Entgegenhaltungen:
US 36 47 498

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Plastische aushärtbare Einkomponentenmasse, insbesondere zur Herstellung von Zahnprothesen

⑤7 Die Erfindung betrifft eine plastische aushärtbare Masse, insbesondere zur Herstellung von Zahnprothesen, welche für längere Zeitspannen lagerfähig ist. Die Masse umfaßt Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen, wenigstens ein die Aushärtung bewirkendes Monomeres und gegebenenfalls übliche Zusätze. Die Masse ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf vorliegendes Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen, eines Produktes, das einen durch jodometrische Titration bestimmbaren Restgehalt von Peroxidgruppen aufweist, und als vernetzendes Monomeres wenigstens ein höheres Acrylat oder Methacrylat mit einem Molekulargewicht ≥ 200 enthält.

DE 197 06 064 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft plastische aushärtbare Massen, insbesondere zur Herstellung von Zahnprothesen, welche als fertiges Einkomponentenprodukt bei normaler Zimmertemperatur für wenigstens Monate lagerfähig sind, jedoch bei der Verwendung durch einfaches Erhitzen ausgehärtet werden können. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung solcher Massen zur Herstellung von Zahnprothesen.

Bislang werden bei der Herstellung von Zahnprothesen verschiedene Verfahren angewandt, zu denen das Stopf-Preß-Verfahren gehört. Hierbei wird ein Kunststoffteig in die vorbereitete Form eingelegt und gepreßt. Dieser Kunststoffteig mußte bislang aus zwei Komponenten möglichst kurz vor seinem Einfüllen in die Form hergestellt werden. Bei einer Ausführungsform wurde eine feste Komponente in Form von zuvor polymerisiertem Pulver oder Perlen aus Polymethylmethacrylat, dem üblichen Kunststoff für Zahnprothesen, mit einer ein vernetzendes Monomeres, üblicherweise Methylmethacrylat, enthaltenden Flüssigkeit angefeuchtet und dann sofort in der Form weiterverarbeitet. Die Flüssigkeit in Form von Methylmethacrylat enthielt u. a. einen Inhibitorzusatz, z. B. Hydrochinon, und gegebenenfalls noch ein weiteres vernetzendes Monomeres wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, und das Pulver oder die Perlen des Polymethylmethacrylats hatten etwa 1% Katalysator, z. B. Benzoylperoxid, eingebaut. Der Ausdruck "Perlen" bedeutet hier eine Teilchengröße des Polymethylmethacrylates von 50 bis 250 μm . Solche Massen härteten aber innerhalb relativ kurzer Zeiten aus, so daß überschüssige angefeuchtete Masse üblicherweise verworfen werden muß. Ein weiterer Nachteil solcher Zweikomponentenmassen ist, daß bei jedem Prothesenherstellungsvorgang ein erneutes Anteigen durchgeführt werden muß und daß eine exakte Einhaltung der Mischungsverhältnisse oft schwierig ist, so daß ein rasches und sicheres Arbeiten mit solchen Zweikomponentenmassen oft nicht möglich ist. Ferner weisen unter Verwendung von monomerem Methylmethacrylat hergestellte Zahnprothesen oft noch Restgehalte von Methylmethacrylat als Folge von nicht vollständiger Abspolymerisation auf. Solche Restgehalte an monomerem Methylmethacrylat können jedoch bei der Benutzung der Zahnprothese zu Reizungen im Munde des Trägers der Prothese führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Einkomponentenmasse, die bei normalen Temperaturen wie Zimmertemperatur wenigstens für Monate, z. B. sechs Monate, lagerfähig und damit verarbeitungsfähig bleibt; so daß ein Anteigen einer Stopf-Preß-Masse unmittelbar vor der Anfertigung einer Prothese nicht mehr erforderlich ist, ferner die Bereitstellung einer Masse, welche keinerlei monomeres Methylmethacrylat als vernetzendes Monomeres enthält.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man bei Verwendung ganz bestimmt ausgewählter Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen und bei Einsatz bestimmter vernetzender Monomere eine lagerstabile plastische aushärtbare Einkomponentenmasse erhalten kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe dient die plastische aushärtbare Masse, insbesondere zur Herstellung von Zahnprothesen, umfassend Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen, wenigstens ein die Aushärtung bewirkendes Monomeres und gegebenenfalls übliche Zusätze, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Masse als Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf vorliegendes Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen, eines Produktes, das einen durch jodometrische Titration bestimmaren Restgehalt von Peroxidgruppen aufweist, und als vernetzendes Monomeres wenigstens ein ho-

heres Acrylat oder Methacrylat mit einem Molekulargewicht ≥ 200 enthält.

Im folgenden wird der Ausdruck Polymethylmethacrylatpulver auch synonym für Polymethylmethacrylatperlen verwendet.

Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Masse ist diese dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polymethylmethacrylatpulver mit einem Restgehalt an Peroxidgruppen, berechnet als Dibenzoylperoxid, bei der jodometrischen Titration von $\geq 5 \text{ mg/g}$ Polymethylmethacrylatpulver, bevorzugt von $\geq 10 \text{ mg/g}$ und besonders bevorzugt von $\geq 20 \text{ mg/g}$, enthält. Hierdurch wird ein ausreichendes rasches Aushärten der plastischen Masse bei der Hitzebehandlung in der Form gewährleistet.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Masse ist diese dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymethylmethacrylatpulver 20 bis 80 Gew.-% Pulver mit einem Restgehalt an Peroxidgruppen und 80 bis 20 Gew.-% eines keinen Restgehalt oder nur Spuren von Peroxidgruppen aufweisenden Polymethylmethacrylatpulvers, bezogen auf die Gesamtmenge der Polymethylmethacrylatpulver, enthält. Dies hat den Vorteil, daß die fertige Prothese weniger spröde ist. Unter Spuren von Peroxidgruppen sind Restgehalte von $\leq 2 \text{ mg}$ Peroxidgruppen, berechnet als Dibenzoylperoxid, pro g Polymethylmethacrylatpulver, bevorzugt $\leq 1 \text{ mg/g}$, besonders bevorzugt $\leq 0,5 \text{ mg/g}$, zu verstehen.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Masse ist diese dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 bis 85 Gew.-% Polymethylmethacrylatpulver und 50 bis 15 Gew.-% vernetzendes Monomeres, bezogen auf die Gesamtmenge von vorliegendem/n Polymethylmethacrylatpulver/n plus vernetzendem Monomerem, enthält.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Masse ist diese dadurch gekennzeichnet, daß sie 60 bis 75 Gew.-% Polymethylmethacrylatpulver und 40 bis 25 Gew.-% vernetzendes Monomeres, bezogen auf die Gesamtmenge von vorliegendem/n Polymethylmethacrylatpulver/n plus vernetzendem Monomerem, enthält. Hierdurch ist der Vorteil einer noch stärkeren Herabsetzung eines Sprödebruchs der fertigen Prothese gegeben.

Bei einer noch anderen vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Masse ist diese dadurch gekennzeichnet, daß sie als vernetzendes Monomeres Ethylenglykoldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder 1,12-Dodecandioldimethacrylat oder eine Mischung von zwei oder mehreren hiervon enthält. Diese vernetzenden Monomere haben sich als besonders geeignet erwiesen. Es können jedoch auch andere monomere oder höchstens oligomere Methacrylate verwendet werden, sofern ihr Molekulargewicht gleich oder größer als 200 ist und die Verbindungen flüssig und ausreichend niedrigviskos zur Herstellung eines Teiges mit dem Polymethylmethacrylatpulver und/oder den Polymethylmethacrylatperlen bei den gewünschten Mischungsverhältnissen ist. Diese Mischungsverhältnisse werden in erster Linie durch die gewünschten mechanischen Festigkeitswerte der fertigen Prothese diktiert und können je nach den eingesetzten Ausgangsmaterialien variieren. Durch einfache Versuche sind die geeigneten Mischungsverhältnisse für vorgegebene Ausgangsmaterialien jedoch leicht zu ermitteln.

In den erfindungsgemäßen plastischen aushärtbaren Massen können als übliche, dem Fachmann auf dem Gebiet bekannte Zusätze Farbstoffe und/oder kautschukartige Materialien und/oder Pigmente enthalten sein.

Das in den erfindungsgemäßen Massen zu verwendende Polymethylmethacrylat ist ein bei Zahnprothesen oder auch

anderen herzustellenden Formkörpern bekanntermaßen eingesetztes handelsübliches Produkt, das von verschiedenen Firmen, z. B. Röhm GmbH, in unterschiedlichen Qualitäten hergestellt wird.

Es wurde nun gefunden, daß unterschiedliche Qualitäten solcher handelsüblichen Polymethylmethacrylatpulver oder -perlen noch Restgehalte an aus der Polymerisation herrührenden Peroxidgruppen enthalten können, wobei dieser Restgehalt jedoch auch praktisch bei null liegen kann. Bei jodometrischen Titrationen wurden so unterschiedliche Werte wie 0,24 mg, berechnet als Dibenzoylperoxid, pro g Polymethylmethacrylatpulver oder -perlen bis zu so hohen Werten wie 45 mg/g Pulver oder Perlen gefunden.

Häufig wird zur Polymerisation von Methylmethacrylat Dibenzoylperoxid als Katalysator oder Initiator verwendet, daher wurde bei der hier angewandten jodometrischen Titration der Gehalt an restlichen Peroxidgruppen in den Pulvern oder in den Perlen als Dibenzoylperoxid angegeben, obwohl freies Dibenzoylperoxid in den Pulvern oder Perlen aus Polymethylmethacrylat wohl nicht vorhanden ist. Dies ergibt sich daraus, daß bei Zugabe geringer Mengen von freiem Dibenzoylperoxid zu einem Gemisch aus Polymethylmethacrylatpulver und einem der erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren innerhalb kürzester Zeit ein Aushärten bzw. Vernetzen erfolgt. Die erfindungsgemäßen Massen dürfen ebenfalls nicht das bei Zweikomponentenmassen üblicherweise als Flüssigkeit zum Anteigen benutzte monomere Methylmethacrylat enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten vernetzenden Monomere sind handelsübliche Produkte, die von verschiedenen Firmen angeboten werden.

Im folgenden wird das Verfahren der jodometrischen Titration zur Bestimmung des Restgehaltes an Peroxidgruppen in dem Polymethylmethacrylatpulver beschrieben.

Als Reagentien werden eine Lösung von 4,15 g Kaliumjodid p.A. in Methanol p.A., aufgefüllt auf 250 ml, sowie eine Mischung aus 100%iger Essigsäure/Chloroform im Volumenverhältnis von 2:1 verwendet. Diese Reagentien werden mit 99,999%igem Argon entgast. Unter Luftaustausch wurden ausgewogene Proben des Polymethylmethacrylatpulvers im Argonstrom mit 25 ml der 0,1 molaren Kaliumjodidlösung sowie 1 ml Eisessig/Chloroform versetzt. Die Proben wurden 30 Minuten geschüttelt, dann 15 Minuten auf 37°C temperiert. Das durch die Peroxidgruppen gebildete Jod wurde photometrisch mittels externer Standards, die H₂O₂ enthielten, bei 540 nm bestimmt. Die Umrechnung erfolgte für Dibenzoylperoxid.

Beispiel

Es wurden 8 g Polymethylmethacrylat mit einem Restgehalt an Peroxidgruppen entsprechend 4% Dibenzoylperoxid und 57 g Polymethylmethacrylat ohne einen Restgehalt an Peroxidgruppen (weniger als 0,025%) miteinander vermischt. Zu der Pulvermischung wurden 35 g flüssiges 1,4-Butandiol dimethacrylat zugegeben und das Gemisch wurde mittels eines Mörsers gründlich bis zum Erhalt eines homogenen Teiges weiterverarbeitet.

Dieser Teig konnte, eingeschweißt in einem PE-Folienbeutel, ohne meßbare Änderung seiner Konsistenz sechs Monate gelagert werden, wobei seine Aushärtbarkeit zu einer Prothese im Vergleich zu einer sofort nach dem Anteigen aus der Masse hergestellten Prothese sowie die mechanischen Eigenschaften der beiden Prothesen praktisch unverändert geblieben waren.

Patentansprüche

1. Plastische aushärtbare Masse, insbesondere zur Herstellung von Zahnprothesen, umfassend Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen, wenigstens ein die Aushärtung bewirkendes Monomeres und gegebenenfalls übliche Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse als Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf vorliegendes Polymethylmethacrylatpulver und/oder -perlen, eines Produktes, das einen durch jodometrische Titration bestimmbaren Restgehalt von Peroxidgruppen aufweist, und als vernetzendes Monomeres wenigstens ein höheres Acrylat oder Methacrylat mit einem Molekulargewicht ≥ 200 enthält.
2. Plastische aushärtbare Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymethylmethacrylatpulver einen Restgehalt an Peroxidgruppen, berechnet als Dibenzoylperoxid, bei der jodometrischen Titration von ≥ 5 mg/g Polymethacrylatpulver und/oder -perlen enthält.
3. Plastische aushärtbare Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymethylmethacrylatpulver einen Restgehalt an Peroxidgruppen, berechnet als Dibenzoylperoxid, bei der jodometrischen Titration von ≥ 10 mg/g Polymethacrylatpulver und/oder -perlen enthält.
4. Plastische aushärtbare Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymethylmethacrylatpulver einen Restgehalt an Peroxidgruppen, berechnet als Dibenzoylperoxid, bei der jodometrischen Titration von ≥ 20 mg/g Polymethacrylatpulver und/oder -perlen enthält.
5. Plastische aushärtbare Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymethylmethacrylatpulver 20 bis 80 Gew.-% Pulver mit einem Restgehalt an Peroxidgruppen und 80 bis 20 Gew.-% eines keinen Restgehalt oder nur Spuren von Peroxidgruppen aufweisenden Polymethylmethacrylatpulvers, bezogen auf die Gesamtmenge der Polymethylmethacrylatpulver, enthält.
6. Plastische aushärtbare Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 bis 85 Gew.-% Polymethylmethacrylatpulver und 50 bis 15 Gew.-% vernetzendes Monomeres, bezogen auf die Gesamtmenge von vorliegendem/n Polymethylmethacrylatpulver/n plus vernetzendem Monomeres, enthält.
7. Plastische aushärtbare Masse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 60 bis 75 Gew.-% Polymethylmethacrylatpulver und 40 bis 25 Gew.-% vernetzendes Monomeres, bezogen auf die Gesamtmenge von vorliegendem/n Polymethylmethacrylatpulver/n plus vernetzendem Monomeres, enthält.
8. Plastische aushärtbare Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als vernetzendes Monomeres Ethylenglykoldimethacrylat, 1,6-Hexandiol dimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandiol dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder 1,12-Dodecandiol dimethacrylat oder eine Mischung von zwei oder mehreren hiervon enthält.
9. Plastische aushärtbare Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatz Farbstoff/e und/oder kautschukartige Materialien und/oder Pigmente enthält.
10. Verwendung der Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Zahnprothesen.

- Leerseite -